I. ÜBER DEN EINFLUSS UNGLEICHER PARA-SUBSTITUENTEN AUF DEN KRISTALL.-FLÜSSIGEN ZUSTAND AROMATISCHER VERBINDUNGEN. II. ÜBER PLEOCHROISMUS UND ZIRKULARPOLARISATION FLÜSSIGER KRISTALLE.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

VEREINIGTEN FRIEDRICHS-UNIVERSITÄT

HALLE-WITTENBERG

ACAD.
LUND.BAT.
BIBL.

VORGELEGT VON

MAX ED. HUTH

AUS HALLE A. S.

HALLE a. S.
HOFBUCHDRUCKEREI VON C. A. KAEMMERER & CO.
1909.

Referent: Professor Dr. **Vorländer.**

Meinen lieben Eltern.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548101_0099

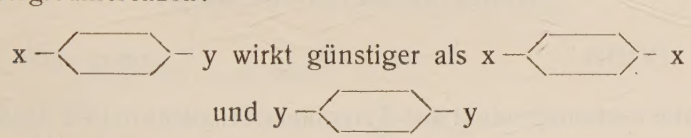
Inhaltsverzeichnis.

	Seite
Theoretischer Teil	7—15
I. Einfluss ungleicher Parasubstituenten . .	7—11
II. Pleochroismus und Zirkularpolarisation . .	12—15
Experimenteller Teil	18—53
I. Arylidenamine	18—44
A. des Cyanbenzaldehyds	18—32
B. des Terephtalaldehyds	32—39
C. der Terephtalaldehydsäure	39—44
II. Gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren .	44—47
A. aus Cyanbenzaldehyd	44—45
B. aus Terephtalaldehyd	45—47
III. Cyklische Arylidenketone	47—53

Theoretischer Teil.

I. Einfluss ungleicher Parasubstituenten.

Vorländer[1]) betont in seiner Monographie über flüssige Kristalle, dass zwei ungleiche Radikale in Parastellung am Benzolkern für die kristallinisch-flüssige Eigenschaft einer Verbindung viel günstiger wirken, als zwei gleiche, und erklärt diese Erscheinung durch intramolekulare Energiedifferenzen:



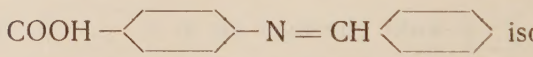
Um weitere Beziehungen in dieser Richtung aufzufinden, untersuchte ich auf Anregung von Herrn Prof. Vorländer einerseits mehrere Derivate des Terephtalaldehyds, bei denen Gleichheit der p-Substituenten gewahrt bleibt und andererseits Derivate der Terephtalaldehydsäure und des p-Cyanbenzaldehydes, bei denen die p-Substituenten ungleich sind. Ausserdem sollte die Wirkung der Cyangruppe mit der der Halogene verglichen werden.

Ich habe nun folgende Beziehungen aufgefunden: Während das Kondensationsprodukt von Terephtalaldehyd und Anilin $C_6H_5N=CH-C_6H_4-CH=N-C_6H_5$ weder beim Schmelzen noch beim Erstarren flüssig-kristallinisch wird, ist das Kondensationsprodukt der Terephtalaldehyd-

1) Vorländer, Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart 1908. Seite 47.

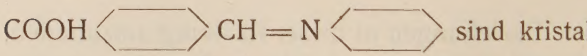
säure mit Anilin $C_6H_5N=CH-C_6H_4-COOH$ monotrop kristallinisch-flüssig. Das gleiche Verhalten zeigen die diesen isomeren Verbindungen, Benzalamidobenzoesäure und Dibenzal-p-phenylendiamin. Die Benzalaminobenzoesäure $C_6H_5CH=N-C_6H_4-COOH$ wurde von Meye[1]) dargestellt und von Reichardt[2]) nachgeprüft. Letzterer gibt an, sie wäre monotrop kristallinisch-flüssig. Ich fand, dass dieselbe drei feste Phasen bildet, von denen zwei allerdings monotrop schmelzen, während die dritte, die man nur bei starker Unterkühlung erhält, enantiotrop schmilzt. Das Dibenzal-p-phenylendiamin $C_6H_5CH=N-C_6H_4-N=CH\cdot C_6H_5$ ist trotz der linearen Struktur des Moleküls wegen der Gleichheit der Benzolsubstituenten nicht kristallinisch-flüssig. Hier noch eine Übersicht über diese Erscheinungen:

Benzalamidobenzoesäure:



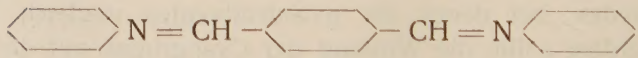
isomer mit:

Kondensationsprodukt aus Terephtalaldehydsäure und Anilin:



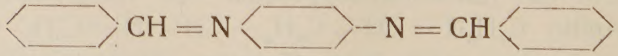
sind kristallinisch-flüssig (ungleiche Parasubstituenten).

Terephtalbisanilin:



isomer mit

Dibenzal-p-phenylendiamin:



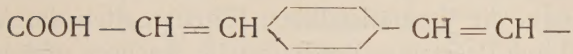
sind nicht kristallinisch-flüssig (gleiche Parasubstituenten).

---

1) Meye (O) Dissertation Halle 1908.
2) Reichardt (C) Dissertation Halle 1909.

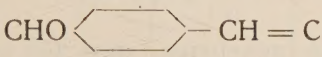
Nach meinen Beobachtungen ist auch die

p-Phenylendiakrylsäure:

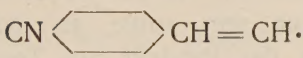


weder für sich, noch in Mischungen kristallinisch-flüssig, während die entsprechenden ungesättigten Säuren, die den Akrylsäurerest nur auf einer Seite enthalten, in Mischungen kristallinisch-flüssig gefunden wurden, so z. B.

die Aldehydozimmtsäure:

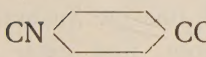


Die Cyanzimmtsäure:

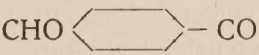


Sogar die gesättigten Säuren,

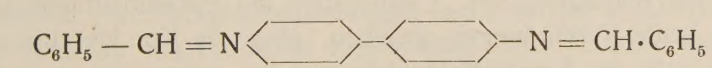
Cyanbenzoesäure:



und Terephtalaldehydsäure:



sind in Mischung kristallinisch-flüssig. Dagegen werden Terephtalaldehyd und Terephtalaldehydtetraacetat nicht kristallinisch-flüssig. Auch Gattermanns kristallinisch-flüssige Benzidinderivate lassen sich hier anfügen. Die Struktur des Dibenzalbenzidins



ist zwar gleichhälftig, die p-Substituenten inbezug auf einen Benzolkern des Benzidins aber ungleich. Dazu kommt bei diesen Verbindungen, dass die Kette durch den Benzidinkern mehr als bei einfachen Benzolderivaten verlängert wird.

Beim Vergleich der Kondensationsprodukte der an der Parastelle substituierten Aniline mit Terephtalaldehyd und der Terephtalaldehydsäure mit den nicht substituierten Anilinen sieht man, dass die liquokristallinen Eigenschaften der Verbindungen durch Besetzung der Parastelle wachsen und zwar je nach der Art des Substituenten:

$$X-C_6H_4-N=CH\cdot C_6H_4\cdot CH=N-C_6H_4\cdot X \text{ stärker als } C_6H_5\cdot N=CH\cdot C_6H_4CH=N\cdot C_6H_5,$$

$$X-C_6H_4N=CH\cdot C_6H_4\cdot COOH \text{ stärker als } C_6H_5\cdot N=CH\cdot C_6H_4\cdot COOH\cdot$$

Man könnte nun annehmen, dass bei enantiotropen Verbindungen auch das Temperaturintervall, in denen die flüssige Kristallphase auftritt, bei den Derivaten der Terephtalaldehydsäure grösser sein sollte als bei denen des Terephtalaldehyds, da das Produkt aus Terephtalaldehydsäure mit Anilin bereits kristallinisch-flüssig ist. Dies ist aber nicht der Fall. Terephtalbisanilin ist nicht kristallinisch-flüssig; wird aber ein Parasubstituent in das Anilin eingeführt, so tritt sofort der kristallinisch-flüssige Zustand ein, selbst mit dem schwach wirkenden Brom, und zwar enantiotrop mit einem Temperaturintervall von 81°. Bei der Verbindung aus Terephtalaldehydsäure und p-Bromanilin, die auch enantiotrop kristallinisch-flüssig ist, beträgt das Temperaturintervall nur 2°.

Aus der Struktur dieser Verbindungen ist jedoch die grosse Differenz der Temperaturintervalle leicht zu entnehmen. Durch die Substituenten X (in obigen Formeln) ist die Bedingung der „Ungleichheit der Parasubstituenten“ für beide Verbindungen gegeben, aber die Kondensationsprodukte des Terephtalaldehyds sind bei weitem länger und benzolreicher als die der Terephtalaldehydsäure. Daher besitzen erstere auch das grössere Temperaturintervall. Dieselbe Erscheinung zeigen auch die anderen Kondensationsprodukte.

Kondensiert mit	Terephtalaldehyd. Zahl der kr. fl. Phasen	Terephtalaldehyd. Temperaturintervall	Terephtalaldehydsäure. Zahl der kr. fl. Phasen	Terephtalaldehydsäure. Temperaturintervall
Anilin	—	—	1	—
p-Bromanilin . .	1	81	1	2
p-Chloranilin . .	1	106	1	16
p-Toluidin . . .	1	52	nicht	dargestellt
p-Anisidin . . .	1	90	1	61
p-Phenetidin . .	1	130	1	51
p-Aminozimmtsäureäthylester	2	über 130	1	über 160

Cyan ist ebenso wie die Halogene ein ziemlich schwach wirkender Substituent. p-Cyanbenzalanilin ist nicht kristallinisch-flüssig. Auch Brom als Parasubstituent im Anilin ist nicht imstande, den kristallinisch-flüssigen Zustand hervorzurufen, Chlor und Methyl nur bei Unterkühlung. Bei OCH_3, OC_2H_5, dem Akrylsäurerest u. a. dagegen tritt der flüssig-kristallinische Zustand enantiotrop auf.

Von Kondensationsprodukten aromatischer Aldehyde mit cyklischen Ketonen sind von sechsgliedrigen Ringen Disanisalcyklohexanon[1]) bekannt und enantiotrop kristallinisch-flüssig. Auch das Dianisal 1·3 methylcyklohexanon[2]) ist bekannt; es ist monotrop kristallinisch-flüssig. Ich stellte das noch fehlende Diäthoxybenzalcyklohexanon, das enantiotrop kristallinisch-flüssig ist, und die Kondensationsprodukte von Methyoxybenzaldehyd und Äthoxybenzaldehyd mit dem an der Parastelle methylierten Cyklohexanon dar. Letztere sind ebenso, wie die an der Metastelle substituierten Ketone monotrop kristallinisch-flüssig.

1) Bertleff (V) Diss. Halle 1908.

2) Vorländer (D) Kristallinisch-flüssige Substanzen. Stuttgart, 1908. Seite 57.

II. Pleochroismus und Zirkularpolarisation.

Lehmann[1]) hat schon früher an einzelnen Tropfen flüssiger Kristalle bei Drehung zwischen gekreuzten Nikols verschiedene Färbungen gefunden und daraus auf Dichroismus geschlossen. In einer Abhandlung[2]) spricht er von Versuchen, bei denen er künstlichen Dichroismus durch Färben kristallinischer Flüssigkeiten erhalten hat. In seinen Arbeiten über Cholesterinderivate[3]) versucht er, die Leuchterscheinungen beim Schmelzen dieser Verbindungen zu erklären.

Ich fand nun, dass die flüssig-kristallinische Phase des Cyanbenzalaminozimmtsäure-akt-amylester zwischen Objektträger und Deckglas, nach „Aufrichtung" der flüssigen Kristalle durch Berühren des Deckglases Pleochroismus zeigt, wie er bisher kaum an festen Kristallen beobachtet wurde. Diese Phase ist zwischen Objektträger und Deckglas trübe, im durchfallenden Lichte gelb-bräunlich, wird aber durch Aufrichten fast klar und durchsichtig. Sie zeigt im auffallenden Lichte ein glänzendes Schillern in roter bis grüner Farbe, im durchfallenden Lichte erscheint die Schicht je nach der Temperatur verschieden gefärbt. Ist die Schicht noch warm, so ist sie im senkrecht durchfallenden Lichte (vergl. Fig. 1) grün, dreht man jedoch das Präparat (vergl. Fig. 2), so geht die grüne Farbe in violett, rot, orange und schliesslich in gelb über. Die abgekühlte Schicht erscheint im senkrecht durchfallenden Licht rosa, im schief durchgehenden Lichte gelb gefärbt; wie bei einem dichroitisch einachsigen festen Kristall.

Der Dichroismus wurde mit dem Haidingerschen Dichroskop untersucht und bestätigt.

Im parallel polarisierten Licht zeigen sich die Erscheinungen der Zirkularpolarisation: farbiges Gesichtsfeld,

1) Lehmann (O) „Flüssige Kristalle", Leipzig, Verl. Engelmann, S. 62.

2) Annalen der Physik 1902, S. 908.

3) Phys. Zeitschrift, VII. Jahrgang 16. S. 578.

welches bei Drehung der Polarisationsebene die Farben nach Art der rechtsdrehenden Kristalle ändert.

Im konvergenten Lichte sind zwischen gekreuzten Nikols die farbigen Ringe der zirkularpolarisierenden Kristalle zu erkennen, zuweilen ist auch bei dickeren Schichten — zu dick dürfen sie nicht sein, da sie sonst durch Aufrichten nicht mehr klar werden — der Beginn des fehlenden Kreuzes zu sehen.

In Mischung mit Cyanbenzalanisidin bleibt die schillernde Phase lange haltbar und zeigt im allgemeinen dieselben Erscheinungen und zwar deutlicher als die reine Substanz. An den Achsenbildern war häufig eine eigen-

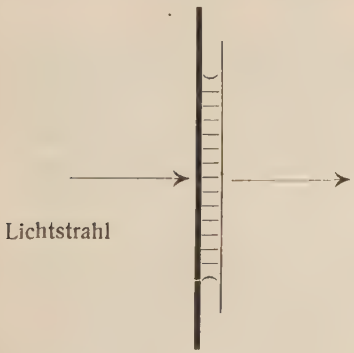


Fig. 1 (rot).

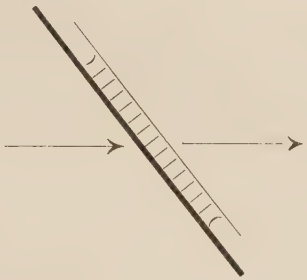


Fig. 2 (gelb).

artige Erscheinung zu beobachten: Es war in der Mitte ein buntes Feld zu sehen, dann zwei Ringe, doch zeigte der äussere, der durch die Ansätze des Kreuzes in vier Teile geteilt war, nicht durchgehend die gleiche Farbe, sondern nur gegenüberliegende Ecken hatten die gleiche Färbung, meistenteils gelb, teils rot, mitunter aber auch blauviolett und rosa. Diese „Diagonalfärbung", welche auf Pleochroismus hindeutet, blieb bestehen, wenn man das obere Nicolsche Prisma entfernte oder wenn man das Präparat um seine Achse drehte. Die Zirkularpolarisation dieser Phase ist sehr stark. Ich habe versucht, den Drehungswinkel annähernd zu be-

stimmen. Dabei ergaben sich Drehungswinkel, die alle bisher bekannten Drehungen aktiver Kristalle übertrafen. Die Drehung beträgt für gelbes Licht und 1 mm Schichtdicke ungefähr 12000°. Sie ist von der Klarheit der kristallinisch-flüssigen Schicht und von der Temperatur sehr abhängig und zwar nimmt sie bei steigender Temperatur ab. Die einachsige kristallinisch-flüssige Schicht ist nicht vollkommen klar, im Polarisationsmikroskop erscheint zwischen gekreuzten Nikols ein feines Netzwerk von dunklen Streifen, das Lehmann auch schon beim Cholesterincaprinat beobachtet und zu erklären versucht hat.[1])

Eine Lösung von Cyanbenzalaminozimmtsäureamylester (akt) in Benzol ist kaum optisch aktiv.

Terephtalaminozimmtsäureamylester (akt) und Terephtalbisamino-α-methylzimmtsäureamylester (akt) zeigen ungefähr dieselben Erscheinungen. Diese Substanzen besitzen jedoch einen viel höheren Schmelzpunkt und ihre nähere Untersuchung unterblieb. Interessant ist bei diesen Verbindungen, dass sie mehrere kristallinisch-flüssige Phasen besitzen, von denen eine Modifikation zirkular polarisierend ist und im konvergenten, polarisierten Licht Achsenringe zeigt, während eine andere Modifikation nicht zirkular polarisierend ist und das normale, den einachsigen inaktiven Kristallen entsprechende Achsenkreuz mit Ringen im konvergenten Licht gibt.

Die von Kasten[2]) beschriebenen Kondensationsprodukte von Methoxy- und Äthoxybenzaldehyd mit Amino-α-methylzimmtsäure-akt-amylester sind ebenfalls stark zirkular polarisierend. Ich untersuchte diese Substanzen daher auch auf Dichroismus und fand, dass sie dichroitisch sind, wenn auch weniger intensiv als der oben beschriebene Cyanbenzalaminozimmtsäureester. Sie sind im senkrecht durchfallenden Lichte schwach gelbgrün gefärbt, beim Drehen

1) Lehmann (O). Phys. Zeitschr. VII. Jahrgang No. 16.
2) Kasten (W) Diss. Halle 1909.

geht diese Farbe in blau-grün über. Farbenschillern im auffallenden Licht, Pleochroismus im durchfallenden Licht und starke Zirkularpolarisation scheinen im engsten Zusammenhang zu stehen und durch die optisch aktive Struktur des Moleküls hervorgerufen zu werden.

Verzeichnis der neu aufgefundenen, kristallinisch-flüssigen Substanzen.

Lfde. No.	Name der Substanz	Schmelzpunkt I.	Schmelzpunkt II.	Schmelzpunkt III.	Anzahl der kr.-fl. Phasen	monotr. oder enantiotrop
1	p-Cyanbenzalchloranilin .	137	—	—	1	monotr.
2	p-Cyanbenzaltoluidin . .	142,5	—	—	1	„
3	p-Cyanbenzalanisidin . .	114/15	125		1	enant.
4	p-Cyanbenzalphenetidin .	115	132		1	„
5	p-Cyanbenzalaminobenzoesäure	247	üb. 300		1	„
6	p-Cyanbenzalaminoacetophenon	156/57			1	monotr.
7	p-Cyanbenzalaminozimmtsäureäthylester	151	179		1	enant.
8	p-Cyanbenzalaminozimmtsäureamylester (akt.) . .	93/94	104/105		2	„
9	p-Cyanbenzalamino-α-methylzimmtsäureamylester	130			1 ?	monotr. ? in Misch.
10	p-Cyanbenzoesäure . . .					„
11	p-Cyanzimmtsäure . . .					„
12	Terephtalchloranilin . . .	176	282		1	enant.
13	Trephtalbromanilin . . .	207/8	288		1	„
14	Terephtaltoluidin	186	238		1	„
15	Terephtalanisidin	210	300		1	„
16	Terephtalphenetidin . . .	197	327		1	„
17	Terephtalamidobenzoesäureäthylester	189	230		1	„
18	Terephtalamidozimmtsäureäthylester	174	270	üb. 310	2	„
19	Terephtalamidozimmtsäureamylester (akt.) . . .	133	195	268	3	„
20	Terephtalamino-α-Methylzimmtsäureamylester (akt)	143/45	210/11	247/48	3	

Lfde. No.	Name der Substanz	Schmelzpunkt I.	II.	III.	Anzahl der kr.-fl. Phasen	monotr. oder enantiotrop
21	p-Aldehydozimmtsäure . .					Mischung
22	Terephtalaldehydsäure + Anilin	222	—	—	—	monotr.
23	Terephtalaldehydsäure + Chloranilin	256	272/73	—	1	enantiotr.
24	Terephtalaldehydsäure + Bromanilin	273	275	—	1	„
25	Terephtalaldehydsäure + Anisidin	215	276	—	1	„
26	Terephtalaldehydsäure + Phenetidin	228	279	—	1	„
27	Terephtalaldehydsäure + Amidozimmtsäureäthylester	150	üb. 310	—	1	„
28	Äthoxybenzalcyklohexanon	144/45	174	—	1	„
29	Methoxybenzal 1.4.methylcyklohexanon	145/46	—	—	1	monotr.
30	Methoxybenzal 1.3.methylcyklohexanon	—			1	„
31	Äthoxybenzal 1.4.methylcyklohexanon	127/28			1	„
32	Äthoxybenzal 1.3.methylcyklohexanon					„

Verzeichnis der neu dargestellten, nicht kristallinisch-flüssigen Substanzen.

Lfde. No.	Name der Substanz	Schmelzpunkt
1	p-Cyanbenzalanilin	91
2	p-Cyanbenzalbromanilin	144—145
3	p-Cyanbenzalamidobenzoesäureäthylester . . .	162—163
4	p-Cyanbenzalazin	290
5	p-Cyanbenzal-α.Naphtylamin	118°
6	p-Cyanbenzalnitranilin	168–169
7	p-Cyanzimmtsäureäthylester	69,5
8	Terephtalanilin	158
9	Terephtalnitranilin	sintert bei 143 unscharf 200

Lfde. No.	Name der Substanz	Schmelzpunkt
10	Terephtal-α-Naphtylamin	176
11	Terephtalaminozimmtsäure	zersetzt sich
12	Terephtalaldehydsäure + Aminozimmtsäure . .	zersetzt sich
13	Terephtalaldehydsäure + α. Naphtylamin . .	234—236
14	p-Phenylendiakrylsäureäthylester	96—97
15	Aminozimmtsäureamylester (akt.)	81
16	p-Cyanbenzalcyklopentanon	zersetzt sich
17	p-Cyanbenzalcyklohexanon	217—220

Experimenteller Teil.

I. Arylidenamine.

A. Des Cyanbenzaldehyds.

Cyanbenzaldehyd.

$CN - C_6H_4 - CHO$.

Der Cyanbenzaldehyd wurde nach der Vorschrift von W. Mellinghoff[1]) und N. Moses[2]) durch anhaltendes Kochen von Cyanbenzylchlorid mit Kupfernitratlösung erhalten:

In 45 g siedendes Tolunitril wird solange ein getrockneter Chlorstrom eingeleitet, bis die Masse des Tolunitrils um ungefähr 30%, entsprechend dem Ersatz von einem Atom H durch Cl, zugenommen hat, und dann auf einem unten mit einem Kork verschlossenen Trichter erkalten gelassen. Das erhaltene feste Produkt wird abgesaugt und aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Erhalten (rein): 18 g.

20 g des reinen Cyanbenzylchlorids werden mit einer Lösung von 50 g Kupfernitrat in 300 ccm Wasser ungefähr 40 Stunden lang erhitzt. Es scheiden sich beim Erkalten in der blaugrünen Lösung weisse Nadeln von Cyanbenzaldehyd ab, der nach dem Abfiltrieren von etwa gebildeter Cyanbenzoesäure durch Schütteln und Erwärmen mit Sodalösung und ausäthern gereinigt wird. Nach dem

1) B. 22 S. 3207.
2) B. 33 S. 2624.

Abdunsten des Äthers bleibt der Aldehyd in farblosen Nadeln zurück.

Schmpt. 97—98° Erhalten: 6,2 g.

p-Cyanbenzalanilin.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_5$$

Molekulare Mengen von Cyanbenzaldehyd (0,6 g) und Anilin (0,5 g) werden im Reagenzglas ohne Lösungemittel auf dem Wasserbad zusammen erhitzt. Aldehyd und Amin kondensieren sich unter Abscheidung kleiner Wassertröpfchen. Das flüssige Produkt wird nach längerem Stehen im Vakuumexsiccator fest und lässt sich dann aus verdünntem Alkohol umkristallisieren. Das ölig ausfallende Produkt wird nach kurzem Stehen schön kristallinisch.

Mikr. Unters.:
Cyanbenzalanilin ist nicht kristallinisch-flüssig.

p-Cyanbenzalchloranilin.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 — Cl.$$

1 g Cyanbenzaldehyd und 1 g p-Chloranilin in alkoholischer Lösung werden unter Zusatz von Wasser auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Erkalten fällt ein Niederschlag aus, der aus Weingeist umkristallisiert wird. Schmpt. 137°.

Mikr. Unters.:
Unter dem Mikroskop zeigen nur ganz kleine Tropfen ohne Deckglas bei starker Vergrösserung die Erscheinung der monotropen kristallinischen Flüssigkeiten.

p-Cyanbenzalbromanilin.

$$CN — C_6H_4CH = N — C_6H_4 — Br.$$

0,5 g Cyanbenzaldehyd und 0,7 g Bromanilin werden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade kurze Zeit erwärmt, beim Erkalten fällt ein hellgelber Niederschlag aus, der aus Weingeist umkristallisiert wird. Hellgelbe Nadeln; Schmpt. 144—145.

Mikr. Unters.:

Nach Ersatz des Chlors durch Brom ist auch an kleinen Tropfen eine kristallinisch-flüssige Phase nicht mehr wahrnehmbar.

p-Cyanbenzaltoluidin.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 — CH_3.$$

Die Kondensation geschieht in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad. 0,9 g p-Toluidin und 1 g Cyanbenzaldehyd. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert. Hellgelbe Kristalle. Schmpt. 142—143°.

Analyse:

0,1591 g Subst. gaben 0,4787 g CO_2
und 0,0829 g H_2O

Für $C_{15}H_{12}N_2$

berechnet:	gefunden:
C = 81,9	82,0
H = 5,45	5,8.

Mikr. Unters.:

Die Substanz schmilzt amorph. Kleine Tropfen zeigen beim Erkalten bei starker Vergrösserung den Übergang in die kristallinische Flüssigkeit; monotrop kristallinischflüssig.

p-Cyanbenzalanisidin.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 — OCH_3.$$

Man erwärmt eine Lösung von 0,4 g Cyanbenzaldehyd in Weingeist mit der äquimolekularen Menge einer alkoholischen Lösung von Anisidin kurze Zeit auf dem Wasserbad. Beim Erkalten fallen hellgelbe glänzende Blättchen aus. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol. Schmpt. I. 114 bis 115°. II. 125°.

Analyse:

0,1103 g Subst. gaben bei 756 mm Druck
und 16,0° 11,8 ccm N.

Für $C_{15}H_{12}N_2O$

berechnet:	gefunden:
N = 11,9%	12,3%

Mikr. Unters.:

Die Substanz ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die kr. fl. Phase hat Schlierenform.

p-Cyanbenzalpenetidin.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 — OC_2H_5$$

Diese Verbindung wird entsprechend der Anisidinverbindung hergestellt. Nach dem Erkalten fallen dunkelgelbe Blättchen aus, die nach dem Umkristallisieren hellgelb werden. Schmpt. I. 115°, II. 132°.

Mikr. Unters.: I. Aufschmelzen: Feste Phase geht beim Anheizen in den kristallinisch-flüssigen Zustand über, der noch das Aussehen der festen Kristalle hat. Beim weiteren Erhitzen Struktur- und Farbänderungen; dann Übergang in den amorph-flüssigen Zustand,

II. Erkalten: Amorph-flüssig ——➤ kristallinisch-flüssig. (Aussehen von Würmern, die aber bei weiterem Erkalten verschwinden) ——➤ krist. fest.

p-Cyanbenzalamidobenzoesäure.

$$CN — C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 \cdot COOH$$

Molekulare Mengen von Cyanbenzaldehyd und p-Amidobenzoesäure werden in Alkohol gelöst und unter Zusatz von etwas Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbad erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht fällt die Säure aus, die aus Amylalkohol umkristallisiert wird.

Schmpt. I. 247°, II. über 320°.

Analyse:

0,1150 Subst. gaben bei 766,8mm Druck und 12° 14,4ccm N.

Für: $C_{15}H_{10}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,1%	10,8%.

Mikr. Unters.:

Zwischen Objektträger und Deckglas geht die Säure beim Erhitzen in den kristallinisch-flüssigen Zustand über. (Schlieren); bei weiterem anhaltenden Erhitzen schmilzt der Körper unter geringer Zersetzung zur amorphen Schmelze. Enantiotrop kr.-fl.

p-Cyanbenzalamidobenzoesäureäthylester.

$CN - C_6H_4CH = N - C_6H_4 - COOC_2H_3$.

Nach dem Vermischen molekularer Mengen in warmer alkoholischer Lösung scheidet sich ein dicker, gelber Niederschlag ab. Aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, feine gelbe Nadeln.

Schmpt. 162,5°.

Analyse:

0,1618 Subst. gaben 0,4342g CO_2
und 0,0732g H_2O

Für $C_{17}H_{14}N_2O_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 73,4 %	73,20 %
H = 5,04 %	5,03 %.

Mikr. Unters.:
Nicht kristallinisch-flüssig.

p-Cyanbenzalaminoacetophenon.

$CN - C_6H_4 = N - C_6H_4 - CO - CH_3$

0,4g Cyanbenzaldehyd und 0,4g Aminoacetophenon werden im Reagenzglas auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen und ungefähr 2 Stunden erhitzt. Das Produkt ist fest und kann aus Essigäther umkristallisiert werden. Schön ausgebildete prismatische Kristalle.

Schmpt. 156—157°

Analyse:

0,1150 Subst. gaben bei 754mm Druck und 17,8° 11,3ccm N.

Für $C_{16}H_{12}N_2O$

Berechnet:	Gefunden:
N = 11,29 %	11,20 %

Mikr. Unters.:
I. Aufschmelzen: kr.-fl. ——➤ am. fl.
II. Erkalten: Die amorph-flüssige Phase geht über in die kr. feste (feine Nadeln), dann erst schiesst die kristallinisch-flüssige Phase herein und wird fest. Beim Anheizen schmilzt die Kr. fl. zuerst, dann die Kr. feste zur amorphen Flüssigkeit. Monotrop kristallinisch-flüssig.

p-Cyanbenzal-α-naphtylamin.

$$CN-C_6H_4-CH=N-C_{10}H_7$$

Aus einer erwärmten alkoholischen Lösung von 0,4 g Cyanbenzaldehyd und 0,43 g α-Naphtylamin fallen nach $^1/_2$ stündigem Stehen goldgelbe Nadeln des Kondensationsproduktes aus.

Umkristallisiert aus verd. Alkohol.

Schmpt. 118°.

Mikr. Unters.:

Beim Schmelzen zersetzt sich das Kondensationsprodukt scheinbar etwas, indem der Geruch des Naphtylamins deutlich bemerkbar wird. Die geschmolzene Substanz bleibt mitunter tagelang flüssig, ohne zu kristallisieren.

p-Cyanbenzalazin.

$$CN-C_6H_4-CH=N-N=CH-C_6H_4-CN$$

I. 1 g Cyanbenzaldehyd wird in Alkohol gelöst und mit einer wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat geschüttelt. Das Azin fällt in dicken Flocken aus.

II. 0,25 g Hydrazinsulfat werden in heissem Wasser gelöst, mit der entsprechenden Menge Soda versetzt und dazu 0,4 g Cyanbenzaldehyd unter Schütteln gegeben. Das ausgeschiedene Azin wird abgesaugt und gibt aus Pyridin umkristallisiert ebenso wie I gelblich weisse Nadeln;

Schmpt. Schmilzt im Röhrchen unter Zersetzung über 290° zu einer rotbraunen Flüssigkeit. Nicht kr. fl.

p-Cyanbenzalamidozimmtsäureäthylester.

$$CN-C_6H_4-CH=N-C_6H_4-CH=CH\cdot COOC_2H_5$$

Die alkoholische Lösung von 0,33 g Cyanbenzaldehyd und 0,5 g Aminozimmtsäureäthylester wird auf dem Wasserbad erhitzt. Nach einstündigem Stehen fällt das Kondensationsprodukt als gelber Niederschlag aus und wird aus verdünntem Alkohol umkristallisiert.

Schmpt. I. 131° II. 179°.

Mikr. Unters.:

Beim Aufschmelzen geht die feste Phase in die krist.-flüssige über, die noch die Struktur und das Aussehen der kr. festen Phase besitzt, dann ——➤ am. fl.

Beim Erkalten tritt nach der amorph-flüssigen die kristallinisch-flüssige Phase ein, die zuerst das Aussehen von Würmern hat, die sich aber schnell in Stäbchen umlagern.

Enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Darstellung von Aminozimmtsäureamylester (akt.).

$$NH_2 — C_6H_4 — CH = CH — COOC_5H_{11}$$

10 g Aminozimmtsäure, erhalten durch Reduktion von Nitrozimmtsäure mit Eisenvitriol in ammoniakalischer Lösung, werden mit 25 g aktivem Amylalkohol und 10 g conz. Schwefelsäure auf dem Wasserbad 8 Stunden erhitzt. Nach dieser Zeit ist fast die gesamte Säure als Ester in Lösung gegangen. Die dunkelbraun gefärbte Lösung wird dann mit Sodalösung gut durchgeschüttelt, um die noch unveränderte Säure zu entfernen. Man trennt die Amylalkoholschicht von der wässrigen Sodalösung und schüttelt sie mit Wasser gut durch. Die nochmals getrennte amylalkoholische Lösung wird aus einem Fraktionierkolben im Wasserbad von 80° im Vacuum destilliert. Es geht Wasser und der überschüssige Amylalkohol über. Der so zurückgewonnene Amylalkohol ist nach dem Trocknen mittels Chlorcalcium zu weiteren Esterifikationen zu verwenden. Der im Fraktionierkolben zurückbleibende Ester wird noch warm in eine Kristallisierschale gegossen. Er erstarrt leicht beim Erkalten. Aus der Sodalösung und den Waschwassern wird der Rest des gelösten Esters mit Äther ausgeschüttelt. Der so erhaltene Ester wird auf Tontellern getrocknet und aus Petroläther mehrmals umkristallisiert. Zu Sternen vereinigte schwach gelb gefärbte Nadeln.

Schmpt. 81°.

Analyse:

0,1790 g Subst. gaben 0,4698 g CO_2
und 0,0982 g H_2O

Für $C_{14}H_{19}O_2N$

Berechnet:	Gefunden:
C = 72,09%	71,6%
H = 6,0 %	6,1%

p-Cyanbenzalaminozimmtsäureamylester (akt.).

$CN - C_6H_4 - CH = N - C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOC_5H_{11}$

0,4 g Cyanbenzaldehyd und 0,7 g Aminozimmtsäureamylester (akt.) werden auf dem Wasserbad zusammengeschmolzen und ungefähr zwei Stunden auf 100° erhitzt. Das Produkt wird beim Stehen im Vacuumexsiccator fest und kann aus Petroläther, noch besser aus einer Mischung von 4 Teilen Petroläther und 1 Teil Äther umkristallisiert werden. Man erhält feine gelbe Nadeln. Nach 3—4 maligem Umkristallisieren bleiben die Schmelzpunkte konstant.

Schmpt. I. 94—95° II. 107°.

Im Röhrchen sintert das Kondensationsprodukt zwischen 92 und 93° etwas zusammen.

Analyse:

0,1362 g Subst. gaben 0,3777 g CO_2
und 0,0736 g H_2O
0,1577 g Subst. gaben bei 751 mm Druck und 12,5° 10,05 ccm N.

Für $C_{22}H_{22}N_2O_2$:

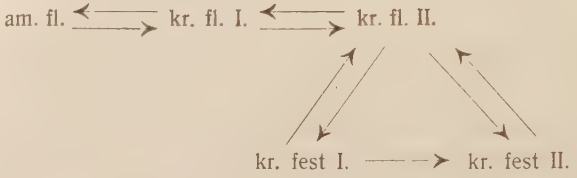
Berechnet:	Gefunden:
C = 76,2%	75,7%
H = 6,3%	6,0%
N = 8,0%	7,5%

Mikr. Unters.:

A. Aufschmelzen: Es existieren zwei feste Phasen. Beim Anwärmen geht eine in die andere über, die eine schmilzt höher, die andere niedriger. (Hieraus erklärt sich das Sintern im Röhrchen vor dem Schmelzen.) Aus beiden festen Phasen entsteht die gleiche kr. fl. Phase II. rot bis gelbrot, schlierig, dann folgt kr. fl. I. als Nebel, dann am. fl.

B. Erstarren. Am. fl.; dann folgt kr. fl. I. als Nebel, dann kr. fl. II. in Tropfen, die zu einem Gerinnsel zusammenwachsen und beim Anwärmen oder Abkühlen die schlierige Form annehmen.

Die Farbe der Schlieren ändert sich mit der Temperatur; rot-grüngelb infolge des Pleochroismus, der mit der Temperatur veränderlich ist. Aus kr. fl. II. erstarrt erst kr. fest I., dann folgt aus derselben kr. fl. Phase bei niedriger Temperatur kr. fest II.



Beide kristallinisch-flüssigen Phasen werden zwischen Objektträger und Deckglas bei Berührung des letzteren aufgerichtet, vollständig durchsichtig und zeigen in diesem Zustand grünschillernde Oberflächenfarbe und im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nikols die Ringe der zirkular polarisierenden Kristalle.

Im durchfallenden und schrägdurchfallenden Lichte zeigen sie Pleochroismus bezw. Dichroismus. Die Farben sind abhängig von der Temperatur; so im senkrecht durchfallenden Lichte grün und violett bis rot, im schrägdurchfallenden Lichte rot bezw. gelb.

Da die Haltbarkeit der Phasen von kurzer Dauer ist, wurde versucht, sie durch Zusätze zu verlängern; z. B. durch Cyanbenzal-α-naphtylamin, Cyanbenzalamidoacetophenon, Anisalanisidin und Cyanbenzalanisidin in verschiedenen Mengen. Die besten Resultate ergab der Zusatz von Cyanbenzalanisidin. Sehr geringe Zusätze änderten nur wenig am ursprünglichen Präparat. Die besten Resultate fand ich hier, indem ich die gleiche Menge oder etwas weniger als die gleiche Menge Cyanbenzalanisidin zusetzte. Die Substanzen wurden auf dem Objektträger zusammengeschmolzen und mit einer Nadel gut durcheinandergerührt, dann das Deckglas darüber gelegt. Diese beiden Mischungen zeigten nun nicht mehr im kr. fl. Zustand die grün

schillernde Oberflächenfarbe, sondern eine rot-goldige; im durchfallenden Lichte grün bis violette, im schrägdurchfallenden Licht rote Farbe. In einigen Fällen war die kristallinisch-flüssige Phase 24 Stunden haltbar. Sie gaben im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nikols schöne Achsenringe.

Ist die Schicht sehr dick, so ist es nicht mehr gut möglich, die Kristalle durch Schieben und Drücken aufzurichten. In diesem Falle sind auch die Achsenringe nicht mehr deutlich zu erkennen.

Dichroismus bei verschiedener Temperatur:
(Grenzstellungen).

Temperatur	Senkrecht durchfallendes Licht	Schräg durchfallendes Licht
warm	grün	rot
↓	violett	rot-orange
kalt	rosa	gelb

Messung des Drehungswinkels von Cyanbenzalaminozimmtsäureamylester (akt.).

Um die Drehung zu messen, wurde die Substanz zwischen zwei planparallelen Glasplatten der Firma Zeiss geschmolzen. Zur Gewinnung eines Anhalts für die Dicke der Schicht wurden kleine Platindrahtstücke von bestimmter Dicke zwischen Objektträger und Deckglas gelegt. Dies Verfahren bewährte sich aber bei dickeren Schichten nicht, da solche dicke Schichten sich nicht vollständig aufrichten lassen. Bei dickeren Schichten stellen sich wohl die Moleküle an den Glasoberflächen senkrecht, doch liegen in diesem Falle eine grosse Anzahl der Moleküle zwischen Objektträger und Deckglas ungerichtet durcheinander.

Hierdurch erklärt sich wohl am besten die unregelmässige Drehung, insofern als aus dünneren Schichten eine grössere spezifische Drehung berechnet wird, als aus den dicken. Die grössten Drehungswinkel ergaben sich an sehr dünnen und klaren Schichten ohne Platineinlage. Zur Ermittlung der Dicke der Schicht wurden die planparallelen Gläser für sich und nach Einschaltung der flüssig-kristallinischen Schicht mit Hommels Dickenmesser gemessen. Um eine Verschiebung der Gläser zu vermeiden, wurden sie mit einer Klammer versehen. Grosse Genauigkeit lässt sich nach dieser Methode nicht erzielen, doch genügen die Zahlen, um das enorme Drehungsvermögen der neuen Substanz zu beweisen. Die Drehung ändert sich mit der Temperatur und nimmt mit sinkender Temperatur zu:

		Beobachtete Drehungswinkel				Mittel	Schichtdicke mm	Beobachtete Drehung pro 1 mm
sinkende Temperatur ↓	warm	34	20	18	34	25,5	0,0121 mm	2065°
	—	—	60	58	53	57,0	„	4711°
	kalt	80	83	83	88	83,5	„	6855°

Um einheitliche Beobachtungen zu erzielen, geschah die Ablesung der Winkel nach völligem Erkalten bei Zimmertemperatur (ca. 18°) möglichst in dem Moment, in dem die festen Kristalle anfingen, in die kristallinisch-flüssige Schmelze hineinzuwachsen. Alle Drehungsbeobachtungen sind bei Natriumlicht gemacht.

I. Präparat vom Schmpt. 95 und 107°.
Beobachtete Drehung: 80°, 83°, 83°, 88°
Mittel der Drehung: 83,5°.
Die Schichtdicke wurde ermittelt zu 0,0121 mm.
Hieraus ergibt sich als Drehung für 1 mm Schichtdicke = 6855°.

II. Präpärat vom Schmpt. 92—94 u. 104°.
Drehung: 68°, 65°, 64°, 65°, 67°
Mittel: 65,8°
Schichtdicke: 0,0103 mm
Drehung pro 1 mm = 6310°.

III. Nicht ganz reines Präparat.
Die kristallinisch-flüssige Schicht ist vollständig klar und durchsichtig.
Drehung: 167°, 159°, 171°, 173°, 159°
Mittel: 168°
Schichtdicke: 0,0127 mm
Drehung pro 1 mm = 13210°.

IV. Präparat wie II. Mit Platindraht von 0,02 mm Dicke.
Drehung: 88°, 102°, 92°, 70°, 74°, 92°, 72°, 68°, 90°, 85°, 78°
Mittel: 83°
Schichtdicke: 0,0267 mm.
Drehung pro 1 mm = 3106°.

Bei dieser Schichtdicke zeigt sich schon der Einfluss der querliegenden Moleküle.

V. Präparat wie II. Mit Platindraht von 0,03 mm Dicke.
Drehung: 92°, 114°, 90°, 102°, 114°
Mittel: 102°
Schichtdicke: 0,0333 mm
Drehung pro 1 mm = 3062°.

Es wurde erwähnt, dass Cyanbenzalaminozimmtsäureester in Mischung mit Cyanbenzalanisidin vorzüglich klare, haltbare Schmelzen liefert. Dieselben wurden auch auf Drehungsvermögen untersucht.

I. Mischung von
0,0345 g Cyanbenzalzimmtester mit
0,0450 g Cyanbenzalanisidin, ohne Platindraht
Drehung: 120°, 116°, 136°, 152°, 131°

Mittel: 131°
Schichtdicke: 0,0150 mm
Drehung pro 1 mm = 8734°.
Das Präparat war vollständig klar.

II. Anderes Präparat.
Drehung: 115°, 143°, 102°, 112°, 120°, 130°
Mittel: 120,3°
Schichtdicke: 0,0122°
Drehung pro 1 mm = 9750°.

III. Mischung wie I. Platindraht 0,02 mm.
Drehung: 124°, 124°, 127°, 140°, 158°, 104°, 122°, 140°
Mittel: 137,4°
Schichtdicke: 0,0285°
Drehung pro 1 mm = 4820°.

IV. Mischung wie I. Platindraht 0,03 mm.
Drehung: 94°, 65°, 63°, 82°, 92°, 87°, 93°
Mittel: 82,2°
Schichtdicke: 0,0391
Drehung pro 1 mm = 2100°.

V. Mischung wie I. Platindraht 0,04 mm.
Drehung: 60°, 25°, 44°, 38°, 82°, 60°
Mittel: 48,1°
Schichtdicke; 0,0439°
Drehung pro 1 mm = 1096°.

Diese Schicht ist nicht mehr vollständig klar; die einzelnen Beobachtungen sind auch, da die Verdunklung nicht mehr scharf eintritt, stark voneinander abweichend. Bei Anwendung eines 0,05 mm starken Platindrahtes ist eine Verdunkelung kaum mehr wahrnehmbar, so dass eine Einstellung des Nicols nicht mehr möglich ist.

VI. Eine Stelle in einem Präparat hielt sich lange klar und wurde besonders gemessen.

Drehung: 146°
Schichtdicke: 0,0118 mm
Drehung pro 1 mm = 12360°.

Um festzustellen, wie Cyanbenzalaminozimmtsäureamylester sich in Lösung verhält, wurden 0,2400 g Substanz in 7 ccm Benzol gelöst und im Halbschattenapparat auf Drehung untersucht.

5 cm Rohr mit thiophenfreiem Benzol gefüllt:

Ables.	1,02	181,02	Mittel: 1,013°
	1,01	181,02	
	1,01	181,01	

5 cm Rohr mit Lösung von 0,2400 g Substanz in 7 ccm thiophenfreiem Benzol:

Ables.	1,02	181,02	Mittel: 0,992°
	1,01	181,01	
	0,95	180,96	

Also eine Drehung in Lösung findet kaum statt.

p-Cyanbenzalamino-α-methylzimmtsäureamylester (akt.).

$$CN-C_6H_4-CH=N\cdot C_6H_4-CH=C\cdot CH_3\cdot COOC_5H_{11}$$

Molekulare Mengen von Cyanbenzaldehyd und dem von W. Kasten[1]) dargestellten Amino-α-methylzimmtsäureamylester (akt.) werden ohne Lösungsmittel auf dem Wasserbad kondensiert. Das feste Produkt wird aus Benzol-Petroläthermischung umkristallisiert. Gelbe Kristalle.

Schmpt. 130°.

[1]) W. Kasten. Diss. Halle 1909.

Mikr. Unters.:

Dieser Körper ist durch die Verzweigung, Ersatz des H durch CH_3, nicht mehr imstande, eine deutliche kristallinisch-flüssige Phase zu bilden, er ist wahrscheinlich ganz schwach monotrop kristallinisch-flüssig.

p-Cyanbenzalnitranilin.

$$CN \cdot C_6H_4 — CH = N — C_6H_4 — NO_2$$

Molekulare Mengen Cyanbenzaldehyd und Nitranilin werden wie oben kondensiert. Aus Benzol-Alkoholmischung umkristallisiert.

Schmpt. 168—169°.

Mikr. Unters.:

Nicht kristallinisch-flüssig.

I. Arylidenamine.

B. Des Terephtalaldehyds.

Terephtalaldehyd.

$$CHO \cdot C_6H_4 \cdot CHO.$$

1. Das nach Thiele und Winter[1]) dargestellte Terephtalaldehydtetraacetat wird mit verdünnter Salzsäure gekocht, bis sich alles mit gelber Farbe gelöst hat. Beim Erkalten scheiden sich lange gelbliche Nadeln von Terephtalaldehyd ab.

Mikr. Unters.:

Weder der Terephtalaldehyd noch das Terephtalaldehydtetraacetat zeigten für sich und in Mischung mit Zimmt-, Sorbin- und Cinnamenylacrylsäure kristallinisch-flüssige Eigenschaften.

Die beste Art der Darstellung des Terephtalaldehyds, von denen noch die von Löw[2]) zu erwähnen wäre, ist die von M. König[3]) angegebene Methode.

1) „Über Oxydationen bei Gegenwart von Essigsäureanhydrid und Schwefelsäure. A. 311. S. 358.

2) Löw, A. 231, S. 361.

3) Wien. Monatshefte IX. S. 1150.

II. Darstellung von Tetrabromxylol.

In 50 g p-Xylol, das im Ölbad auf 170° und zuletzt auf 200° erhitzt wird, wird die fünffache Menge Brom mittels Kohlendioxyd eingeleitet. Das braune, feste, aber noch ölige Beimengungen enthaltende Produkt wird aus Chloroform umkristallisiert. Weisse Nadeln.

Verseifung des Tetrabromxylols.

70 g Tetrabromxylol werden mit der dreifachen Menge conc. Schwefelsäure auf dem Wasserbad solange erhitzt, bis alles Brom entwichen ist. Die gelb bis braun aussehende Flüssigkeit wird in Wasser gegossen, wobei der Aldehyd ausfällt. Um ihn zu reinigen, wird er sofort mit Wasserdampf destilliert. Im Destillationskolben bleibt eine Lösung, die noch viel Terephtalaldehyd enthält, zurück. Dieselbe wird von harzigen Bestandteilen abfiltriert und mit Ammoniak versetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich die Ammoniakverbindung des Aldehyds aus, die abfiltriert und mit verdünnter Schwefelsäure bis zur Lösung erhitzt wird. Beim Erkalten scheidet sich der Aldehyd in langen feinen Nadeln schwach gelblich gefärbt ab. Der mit Wasserdampf überdestillierte Aldehyd dagegen ist weiss.

Terephtalbisanilin.

$$C_6H_5 - N = CH - C_6H_4 - CH = N - C_6H_5$$

Man erwärmt eine Lösung von 0,5 g Terephtalaldehyd (1 Mol) in Alkohol auf dem Wasserbad und versetzt sie mit 0,8 g Anilin (2 Mol). Die Lösung färbt sich gelb. Beim Erkalten scheiden sich hellgelbe Nadeln ab. Umkrist. aus Alkohol.

Schmpt. 158.

Dann wurde der Versuch gemacht, ein Molekül Aldehyd mit nur einem Molekül Anilin reagieren zu lassen. Zu diesem Zweck wurde 0,5 g Terephtalaldehyd mit 0,34 g Anilin in derselben Weise zusammengebracht. Der erhaltene Niederschlag verhielt sich ebenso wie der obige und hatte denselben Schmelzpunkt.

Analyse:
0,1090 g gaben 0,3378 CO_2
und 0,0590 H_2O

Für $C_{20}H_{16}N_2$

Berechnet:	Gefunden:
C = 84,5 %	84,5 %
H = 5,62 %	6,01 %

Für $C_{14}H_{11}NO$

C = 80,5 %
H = 5,26 %

Mikr. Unters.:
Weder für sich noch in Mischungen kristallinisch-flüssig.

Terephtalbis-p-chloranilin.

$Cl.C_6H_4N = CHC_6H_4 - CH = N \cdot C_6H_4 - Cl.$

0,4 g Aldehyd und 0,8 g Chloranilin werden in abs. alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad kondensiert. Die Verbindung fällt sofort aus. Aus Benzol umkristallisiert; feine gelbe Nadeln.[1])

Schmpt. I. 176° II. 282°.

Mikr. Unters.:
Enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die kr. fl. Phase hat die Form von Würmern.

kr. fest ⟶⟵ kr. fl. ⟶⟵ am. fl.

Terephtal-bis-p-bromanilin.

$Br.C_6H_4 - N = CH \cdot C_6H_4 - CH = N \cdot C_6H_4Br.$

Angewandt: 0,4 g Aldehyd und 1 g Bromanilin, wird dargestellt wie die entsprechende Chlorverbindung.
Umkristallisiert aus Benzol.

Schmpt. I. 207/208° II. 288°

Mikr. Unters.:
Zeigt dieselben Erscheinungen wie Terephtalbis-p-chloranilin. Das geringere Existenzgebiet der flüssig-kristallinischen Phase von 80° im Vergleich zu dem der Chlorverbindung von 106° ist auf das im allgemeinen schwächere Wirken des Broms im Vergleich zum Chlor zu setzen.

1) Aus Essigäther Tafeln.

Terephtalbis-p-toluidin.

$CH_3C_6H_4 — N = CH — C_6H_4CH = NC_6H_4CH_3$

Terephtalaldehyd (1 Mol) und p-Toluidin (2 Mol) werden in alkoholischer Lösung zusammengebracht. Das Kondensationsprodukt fällt aus und wird aus Benzol umkristallisiert.

Schmpt. I. 186° II. 238°

Mikr. Unters.:

Ist enantiotrop kristallinisch-flüssig, zeigt keine Besonderheiten.

Terephtalbis-p-anisidin.

$CH_3O — C_6H_4 — N = CH \cdot C_6H_4CH = NC_6H_4 \cdot OCH_3$

0,4 g Terephtalaldehyd werden in Alkohol gelöst und mit einer alkoholischen Lösung von 0,9 g Anisidin versetzt. Nach einigen Augenblicken scheidet sich sofort das Kondensationsprodukt gelb ab.

Umkrist. aus Benzol.

Schmpt. I. 210° II. 310°

Analyse:

0,1096 g Subst. gaben bei 754 mm Druck und 17,2°, 7,2 ccm N.

Für $C_{22}H_{20}O_2N_2$

Berechnet:	Gefunden:
$N = 8{,}2\%$	$7{,}6\%$

Mikr. Unters.:

Ist enantiotrop krist.-flüssig, kristallinisch-flüssige Phase zeigt Tropfenform.

Terephtalbis-p-phenetidin.

$C_2H_5OC_6H_4 — N = CH \cdot C_6H_4 — CH = N \cdot C_6H_4OC_2H_5$

Man erhitzt auf dem Wasserbad kurze Zeit eine abs. alkoholische Lösung von 0,4 g Terephtalaldehyd mit 0,9 g Phenetidin. Die bis dahin gelbe klare Lösung erstarrt plötzlich zu einem Kristallbrei. Aus Benzol umkristallisiert gelbe Blättchen.

Schmpt. I. 197° II. 324°

Mikr. Unters.:

Ist enantiotrop kristallinisch-flüssig. Der Übergang zur amorphen Flüssigkeit ist unter dem Mikroskop nicht zu erreichen.

Terephtalaminobenzoesäureäthylester.

$$C_2H_5OOC-C_6H_4N=CH-C_6H_4-CH$$
$$=N-C_6H_4-COOC_2H_5$$

1 Molekül Terephtalaldehyd und 2 Moleküle Aminobenzoesäureäthylester werden in alkoholischer Lösung auf dem Wasserbade erhitzt und erkalten gelassen. Das Kondensationsprodukt scheidet sich in gelben Kristallen aus.

Umkristallisiert aus Alkohol.

Schmpt. I. 189° II. 230°

Mikr. Unters.:

Ist enantiotrop krist.-flüssig. Die Substanz sublimiert in kristallinisch-flüssigem Zustande.

Terephtalbisaminozimmtsäure.

$$COOH\cdot CH=CH\cdot C_6H_4\cdot N=CH\cdot C_6H_4\cdot CH$$
$$=N-C_6H_4-CH=CH-COOH$$

0,2 g Terephtalaldehyd und 0,3 g Aminozimmtsäure werden in abs. Alkohol auf dem Wasserbad kurze Zeit zusammen erhitzt. Beim Erkalten fällt die Terephtalbisaminozimmtsäure als feiner gelber Niederschlag aus. Aus Benzol umkristallisiert.

Schmpt. ist bei 310° im Röhrchen noch nicht geschmolzen, bei höherer Temperatur schmilzt die Säure unter Zersetzung zu einer braunschwarzen Flüssigkeit.

Terephtalbisaminozimmtsäureäthylester.

$$C_2H_5OOC\cdot CH=CH\cdot C_6H_4N=CH\cdot C_6H_4\cdot CH$$
$$=N\cdot C_6H_4\cdot CH=CH\cdot COOC_2H_5$$

0,2 g Terephtalaldehyd und 0,4 g Aminozimmtsäureäthylester werden ebenso wie die Säure kondensiert. Der beim Erkalten abgeschiedene Niederschlag wird aus Benzol umkristallisiert.

Schmpt. I. 174° II. 270° III. ist bei 310° noch nicht isotrop geschmolzen.

Mikr. Unters.:

Es sind 2, wahrscheinlich sogar 3 enantiotrope kristallinisch-flüssige Phasen vorhanden, von denen die eine pseudoisotrop ist. Der Übergang zur amorphen Flüssigkeit tritt bei sehr hoher Temperatur über 310° ein, schon vorher beginnt die Substanz sich unter Dunkelfärbung etwas zu zersetzen.

kr. fest ⇄ kr. fl. I ⇄ kr. fl. II ⇄ am. fl.

Terephtalbisaminozimmtsäureamylester (akt.).

$C_5H_{11}OOC \cdot CH = CH - C_6H_4 - N = CH - C_6H_4 - CH = N - C_6H_4 - CH = CHCOOC_5H_{11}$

1 Molekül Terephtalaldehyd und 2 Moleküle Aminozimmtsäureamylester (akt.) (Darstellung S. 24) werden ohne Lösungsmittel ungefähr $1\,^1/_2$ Stunde im siedenden Wasserbade erhitzt. Unter Abscheidung von kleinen Wassertröpfchen kondensiert sich der Aldehyd mit dem Aminozimmtsäureamylester. Das Produkt ist nach dem Erkalten fest und wird aus einer Mischung von Benzol (4 Teile) und Petroläther (1 Teil) umkristallisiert.

Schmpt. I. 133° II. 195° III. 268°

Mikr. Unters.:

3 kristallinisch-flüssige Phasen. Beim Aufschmelzen geht die kristallinisch feste Phase in eine trübe liquokristallinische (III) über; darauf folgt kristallinisch-flüssig II, von der jedoch nur ein Rand zu sehen ist. Es folgt sofort krist. fl. I.

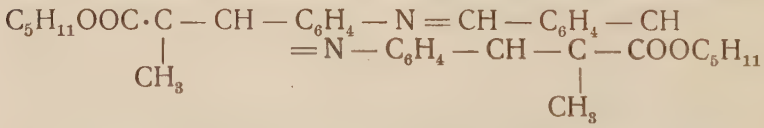
Diese letztere Phase leuchtet auf Druck auf, ist zirkular polarisierend, schillert gold-grün und zeigt Pleochroismus. Beim Erkalten treten dieselben Erscheinungen rückwärts auf. In die amorphe Schmelze treten kurz hintereinander 2 kristallinisch-flüssige Phasen ein: kr. fl. I und kr. fl. II, welche die oben erwähnten Eigenschaften zeigen. Diese letztere Phase wird trübe (kr. fl. III). Nach kurzer Zeit wächst die kr. feste Phase hinein.

Als Schema gilt folgendes:

Bei senkrecht durchfallendem Licht ist krist. fl. II gelbgrün, beim Drehen schlägt die Farbe in blau-grün um.

Im konvergenten Licht haben kr. fl. I und II farbiges Gesichtsfeld, bisweilen auch einen Ring der zirkularpolarisierenden Kristalle. Phase kr. fl. III zeigt keine Achsen- oder Ringbildung. Setzt man der Substanz jedoch einige kristalle Cyanbenzalanisidin zu, schmilzt und mischt dieselben zusammen und beobachtet dann die Erscheinungen, so treten dieselben Phasen wie oben auf. Kr. fl. I und II zeigen deutliche Ringe. Kr. fl. III wird jedoch vollkommen klar und im konvergenten Licht zwischen gekreuzten Nicols tritt ein Achsenkreuz mit mehreren Ringen auf.

Terephtalamino-α-methylzimmtsäureamylester (akt.).

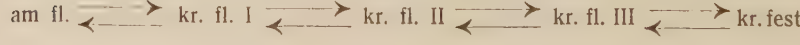


1 Molekül Terephtalaldehyd wird mit 2 Molekülen Amino-α-methylzimmtsäureamylester (akt.) auf dem Wasserbad wie vorher kondensiert, das Produkt aus einer Mischung von 1 Teil Benzol und 3 Teilen Petroläther umkristallisiert, gelbe Nadeln.

Schmpt. I. 143 – 44° II. 210—11° III. 247/8°

Mikr. Unters.:

3 kristallinisch-flüssige Phasen. Zeigt fast dieselben Erscheinungen, wie der vorher beschriebene Zimmtester.



Kristallinisch-flüssig I und II sind kurz hintereinander auftretende Phasen, die beide milchig trübe sind, beim Anstossen mit der Nadel grün-durchsichtig werden und bei auffallendem Licht goldgrün schillern. Kr. fl. III ist teilweise pseudoisotrop. Im konvergenten Licht zeigen kr. fl. I und II wieder farbiges Gesichtsfeld mit einem Ring, kr. fl. III, ohne Mischung Achsenkreuz mit Ringen. Die Erscheinungen treten schnell hintereinander auf.

Terephtal-α-naphtylamin.

$C_{10}H_7 = CHC_6H_4CH = N - C_{10}H_7$

Eine warme Lösung von Terephtalaldehyd (1 Mol) in Weingeist wird mit einer ebensolchen Lösung von α-Naphtylamin (2 Mol) versetzt. Nach kurzer Zeit fällt das Kondensationsprodukt aus. Aus Benzol umkristallisiert, gelbe Tafeln.

Schmpt. 176°.

Mikr. Unters.:

Die Kristalle schmelzen zur amorphen Flüssigkeit. Diese erstarrt zu einem amorphen Harze.

Terephtalnitranilin.

$NO_2 \cdot C_6H_4 - N = CH \cdot C_6H_4CH = N \cdot C_6H_4 \cdot NO_2$

Terephtalaldehyd (1 Mol) und Nitranilin (2 Mol) werden in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt. Beim Abdunsten der klaren Lösung hinterbleibt das Kondensationsprodukt als eine gelbe bis braune, kristallinische Masse. Aus Benzol umkristallisiert; feine Nadeln.

Schmpt. Sintert bei 148°, schmilzt unscharf bei 200°.

I. Arylidenamine.

C. Der Terephtalaldehydsäure.

Terephtalaldehydsäure.

$CHO \cdot C_6H_4 \cdot COOH$ · nach Reinglass.[1])

1) B. 24. S. 2423.

3 g p-Cyanbenzaldehyd werden mit 75 g konc. Salzsäure am Rückflusskühler erhitzt. Der Aldehyd geht in Lösung. Nach weiterem Erhitzen scheidet sich allmählich ein Pulver ab, das schliesslich den Kolben breiartig erfüllt. Die Säure wird abgesaugt, in Ammoniak gelöst, filtriert und mit verdünnter Salzsäure wieder gefällt.

Schmpt. 280°.

Mikr. Unters.:

Die Säure wird, mit Cinnamenylacrylsäure gemischt, deutlich kristallinisch-flüssig.

Terephtalaldehydsäure + Anilin.

$$COOH \cdot C_6H_4 \cdot CH = N - C_6H_5$$

0,4 g Terephtalaldehydsäure werden mit 0,4 g Anilin und 20 ccm Alkohol längere Zeit am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Aus der gelben Lösung scheiden sich beim Erkalten gelbe Nadeln aus. Umkristallisiert aus verdünntem Alkohol.

Schmpt. 222°.

Mikr. Unters.:

Während die Kondensationsprodukte von Anilin mit Cyanbenzaldehyd und Terephtalaldehyd keine kr. fl. Phase zeigen, ist das Kondensationsprodukt mit Terephtalaldehydsäure monotrop kristallinisch-flüssig. Am deutlichsten an einzelnen Tropfen.

Benzalaminobenzoesäure.

$$C_6H_5 - CH = N - C_6H_5COOH$$

I. Dargestellt nach Vorschrift von Reichardt.[1])

II. 1,3 g p-Amidobenzoesäure wird in Alkohol gelöst und mit einer Lösung von 1 g Benzaldehyd in Weingeist versetzt. Dazu wird soviel Wasser gegeben, bis eine milchige Trübung entsteht. Beim Anwärmen im Wasserbad wird die Flüssigkeit wieder klar und man lässt erkalten.

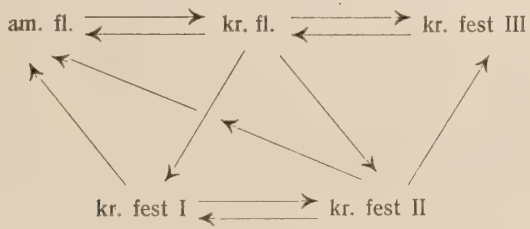
1) Dissertation, Halle 1909. S. 48.

Nach einigen Stunden setzen sich schöne farblose, glänzende Kristallblättchen ab, die aus Alkohol oder Benzol umkristallisiert werden.

Schmpt. I. 189° II. 192°.

Mikr. Unters.:

Die Säure schmilzt zunächst amorph, geht beim Abkühlen in eine tropfenförmige, kristallinische Flüssigkeit über und erstarrt dann zu einer tafligen festen Masse. Ist das Präparat aber durch kräftiges Blasen beim Erkalten unterkühlt, so sind ausser der tafligen, festen Phase noch zwei verschiedene feste Phasen zu erkennen. Die eine bildet Sphärokristalle, die andere ganz kleine Kriställchen. Letztere geht beim Anwärmen in die taflige über. Die erstere hingegen schmilzt enantiotrop zur kristallinisch-flüssigen Phase, der schnell die amorph-flüssige folgt.



Terephtalaldehydsäure + Chloranilin.

$$COOH - C_6H_4 - CH = N - C_6H_4Cl.$$

Äquimolekulare Mengen Terephtalaldehydsäure und Chloranilin werden in alkoholischer Lösung zusammen erhitzt. Das Kondensationsprodukt fällt kristallinisch aus und wird aus Essigäther umkristallisiert.

Schmpt. I. 256° II. 272—273°.

Mikr. Unters.:

Enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Terephtalaldehydsäure + Bromanilin.

$$COOH - C_6H_4 \cdot CH = N \cdot C_6H_4\ Br.$$

Wird dargestellt wie die entsprechende Chlorverbindung. Umkristallisiert aus Alkohol. Schöne gelbe Nädeln.

Schmpt. I. 273° II. 275°.

Bei 205° hellt sich die Substanz im Röhrchen auf.

Mikr. Unters.:

Enantiotrop kristallinisch-flüssig. Das Intervall ist gering, entsprechend der geringeren liquokristallinen Energie des Broms im Vergleich zu der des Chlors.

Terephtalaldehydsäure + p-Anisidin.

$$COOH \cdot C_6H_4CH = N \cdot C_6H_4OCH_3$$

0,4 g Terephtalaldehydsäure und 0,4 g Anisidin werden in Weingeist gelöst und unter Zusatz von wenig Wasser kurze Zeit auf dem Wasserbad zusammen erhitzt. Es tritt Lösung ein. Beim Erkalten scheiden sich feine, gelbe Nadeln ab. Aus Weingeist umkristallisiert.

Schmpt. I. 215° II. 276°.

Mikr. Unters.:

Enantiotrop kristallinisch-flüssig. Die Substanz sublimiert beim allmählichen Erhitzen im kristallinisch-flüssigen Zustand.

Terephtalaldehydsäure + p-Phenetidin.

$$COOH \cdot C_6H_4CH = N - C_6H_4 \cdot O \cdot C_2H_5$$

Dieser Körper wird ebenso wie die vorstehende Anisidinverbindung hergestellt. Umkristallisiert aus Weingeist.

Schmpt. I. 228° II. 279°.

Analyse:

0,1284 g Subst. gaben bei 752,1 mm Druck und 12,6°, 6,35 ccm N.

Für $C_{16}H_{15}O_3N$

Berechnet:	Gefunden:
$N = 5{,}2\%$	$5{,}7\%$

Mikr. Unters.:

Ist enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Terephtalaldehydsäure + p-Aminozimmtsäure.

$$COOH \cdot C_6H_4 - CH = N - C_6H_4 - CH = CH - COOH$$

Molekulare Mengen Aldehydsäure und Aminozimmtsäure werden in absolut alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad kondensiert. Das Kondensationsprodukt kristallisiert in feinen, gelben Kristallen.

Schmpt. Zersetzt sich beim Erhitzen unter Braunfärbung.

Terephtalaldehydsäure + p-Aminozimmtsäureäthylester.

$$COOH \cdot C_6H_4 - CH = N - C_6H_4 \cdot CH = CH \cdot COOC_2H_5$$

0,3 g Aldehydsäure wurden mit 0,5 g Aminozimmtsäureäthylester in verdünnter alkoholischer Lösung auf dem Wasserbad $^1/_4$ Stunde erhitzt. Beim Abkühlen scheidet sich ein feines, gelbes Pulver ab; aus Benzol umkristallisiert.

Schmpt. I. 150° II. über 310°.

Mikr. Unters.:
Enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Terephtalaldehydsäure + α-Naphtylamin.

$$COOH - C_6H_4CH = N - C_{10}H_7$$

Terephtalaldehydsäure und die entsprechende Menge α-Naphtylamin werden in Alkohol gelöst und erhitzt. Das Kondensationsprodukt fällt auf Zusatz von Wasser aus und wird aus Benzol umkristallisiert. Gelbe Nadeln.

Schmpt. 234—236°.

Mikr. Unters.:
Nicht kristallinisch-flüssig.

Versuch zur Kondensation von Terephtalaldehydsäure und Amidozimmtsäure-(akt.) Amylester.

1. Molekulare Mengen beider Substanzen werden im Ölbad bei 130° zusammen erhitzt. Eine Kondensation

erfolgte jedoch nicht. Der Ester zersetzt sich unter Braunfärbung und die Aldehydsäure sublimiert ohne zu schmelzen oder in Reaktion zu treten.

2. Auch in alkoholischer oder in Acetonlösung ist eine Kondensation nicht zu erreichen.

II. Gesättigte und ungesättigte Carbonsäuren;

A. aus Cyanbenzaldehyd.

p-Cyanbenzoesäure.

$$CN - C_6H_4 - COOH$$

Diese Säure wurde aus p-Amidobenzoesäure nach der Sandmeyerschen[1]) Methode dargestellt.

Mikr. Unters.:

Die Säure schmilzt zwischen Deckglas und Objektträger unter Zersetzung. Trägt man sie aber in geschmolzene Cinnamenylacrylsäure ein und beobachtet eine Grenzschicht beim Erkalten, so sind deutlich die flüssigen Kristalle zu sehen.

p-Cyanzimmtsäure.

$$CN - C_6H_4 - CH = CH \cdot COOH$$

Diese Säure ist bereits von Moses[2]) dargestellt und zwar nach Perkin unter Anwendung von Kaliumacetat statt Natriumacetat. Ich habe dieselbe auch in leidlicher Ausbeute bei Anwendung von Natriumacetat erhalten. Harzige Beimengungen erhielt ich mit Kalium- und auch mit Natriumacetat. Ich erhitzte 1 g Cyanbenzaldehyd, 3 g Essigsäureanhydrid und 0,8 g wasserfreies Natriumacetat im Ölbad am Rückflusskühler ungefähr 6 Stunden auf 160°.

1) Sandmeyer, B. 18. S. 1496.
2) Moses, B. 33. S. 2625.

Die gebildete Zimmtsäure wird in warmer Sodalösung gelöst und von den gebildeten harzigen Bestandteilen durch Filtration gereinigt. Beim Ansäuern mit verdünnter Salzsäure fällt die Zimmtsäure in Flocken aus. Umkristallisiert aus verd. Alkohol.

Schmpt. 247—249°.

Mikr. Unters.:

Die Säure schmilzt ziemlich hoch, ohne kristallinisch-flüssig zu werden, mischt man sie mit Cinnamenylakrylsäure, so tritt der kr. fl. Zustand beim Abkühlen ein.

p-Cyanzimmtsäureäthylester.

$$CN — C_6H_4 — CH = CH — COOC_2H_5$$

0,5 g Cyanzimmtsäure werden in reiner Natronlauge aufgelöst, die Lösung mit Salpetersäure neutralisiert, die filtrierte Lösung in Silbernitratlösung gegossen und stehen gelassen, bis sich das abgeschiedene Silbersalz abgesetzt hat. Das Silbersalz wird mit der berechneten Menge Jodäthyl unter Zusatz von Benzol als Verdünnungsmittel 4 Stunden auf dem Wasserbad erwärmt. Die Umsetzung ist dann beendet. Es wird vom abgeschiedenen Jodsilber abfiltriert und das Benzol abgedunstet. Es hinterbleibt ein weisser, kristallinischer Rückstand, der, aus verdünntem Alkohol umkristallisiert, farblose Spiesse darstellt.

Schmpt. 69,5°.

Mikr. Unters.:

Schmilzt zur isotropen Flüssigkeit. Beim Erkalten tritt auch in Mischung mit Sorbinsäure, Cinnamenylakrylsäure und Zimmtsäure keine kristallinisch-flüssige Phase auf.

B. Ungesättigte Säuren aus Terephtalaldehyd.

Aldehydozimmtsäure.[1])

$$CHO \cdot C_6H_4 — CH = CH \cdot COOH$$

1) Nach Löw. A. 231, S. 375.

2 g Terephtalaldehyd, 2 g wasserfreies Natriumacetat und 3 g frisch destilliertes Essigsäureanhydrit werden fünf Stunden im Ölbad auf 150 160° erhitzt. Man zieht das feste Reaktionsprodukt mit warmer Sodalösung aus, trennt von harzigen Bestandteilen durch Filtrieren und fällt die Zimmtsäure mit verdünnter Schwefelsäure aus. Durch Umkristallisieren aus heissem Eisessig wird die Säure von nebenher gebildeter p-Phenylendiakrylsäure, die in Eisessig unlöslich ist, getrennt.

Schmpt. 246° (nicht scharf).

Mikr. Unters.:

Die Säure für sich zeigt keine Besonderheiten beim Schmelzen und Erstarren. In Mischung jedoch mit Cinnamenylakrylsäure wird sie kristallinisch-flüssig.

Versuch: Beim Esterifizieren der Zimmtsäure mit absolutem Alkohol und Schwefelsäure konnte ein festes Produkt nicht isoliert werden. Ebenso wurden bei Darstellung des Silbersalzes und Einwirkung von Jodäthyl in Benzollösung nur wenige Kristalle erhalten, die nicht näher untersucht werden konnten.

p-Phenylendiakrylsäure.

$$COOH \cdot CH = CH \cdot C_6H_4 - CH = CH \cdot COOH$$

Diese Säure wurde nach der Vorschrift von F. Ephraim[1]) dargestellt.

Mikr. Unters.:

Es wurde versucht, diese an und für sich unschmelzbare Säure in Mischung mit Cinnamenylakrylsäure zum Schmelzen zu bringen und auf Bildung kristallinischer Flüssigkeit zu untersuchen. Ohne positives Ergebnis.

p-Phenylendiakrylsäureäthylester.

$$C_2H_5OOC \cdot CH = CH - C_6H_4 - CH = CH \cdot COOC_2H_5$$

1. Man kocht 1,2 g p-Phenylendiakrylsäure mit überschüssigem absoluten Alkohol (ungef. 20 g) und 1,2 g conc.

1) Ber. 34, S. 2784.

reiner Schwefelsäure auf dem Wasserbad am Rückflusskühler. Nach 4 Stunden ist bis auf wenige Verunreinigungen alles in Lösung gegangen. Die filtrierte Lösung wird mit Sodalösung geschüttelt und in der Kälte stehen gelassen. Es scheiden sich rotbraune Flocken aus, die abfiltriert und aus Petroläther umkristallisiert werden. Hellgelbe glänzende Blättchen.

Schmpt. 96—97°.

2. 1 g p-Phenylendiakrylsäure wird in reiner Natronlauge gelöst und mit Salpetersäure neutralisiert. Die klare Lösung wird in eine Silbernitratlösung (1 g $AgNO_3$) gegossen und einige Zeit stehen gelassen, bis sich das gelbe Salz abgesetzt hat. Das abfiltrierte Silbersalz wird getrocknet und mit Benzol und der berechneten Menge (2,5 g) Jodäthyl am Rückflusskühler auf dem Wasserbad erhitzt. Dann wird vom abgeschiedenen Jodsilber filtriert und das Benzol abgedunstet. Das zurückbleibende Produkt wird aus Petroläther umkristallisiert und ist in Kristallform und Schmelzpunkt (96—97°) identisch mit dem oben erhaltenen Äther.

Analyse:

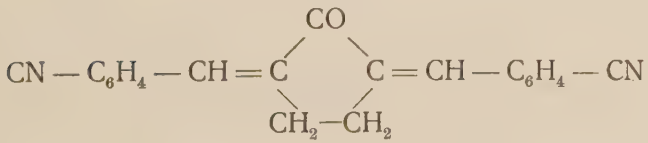
0,1772 g Subst. gaben 0,4527 g CO_2
und 0,1007 g H_2O

Für $C_{16}H_{18}O_4$

Berechnet:	Gefunden:
C = 70,07%	69,66%
H = 6,57%	6,36%

III. Cyklische Arylidenketone.

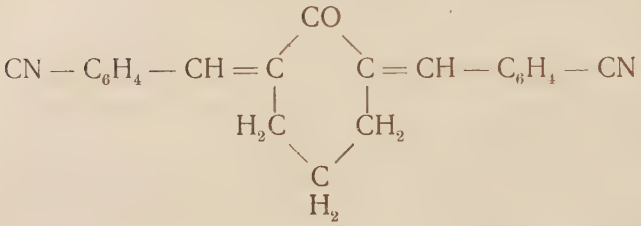
Di-p-Cyanbenzalcyklopentanon.



0,3 g Cyanbenzaldehyd gelöst in Alkohol wird mit einigen Tropfen Cyklopentanon versetzt, etwas Wasser und 1 ccm Kalilauge zugegeben. Es fällt sofort ein dunkelgelber Niederschlag aus, der aus Eisessig umkristallisiert wird.

Zersetzt sich beim Erhitzen, ohne scharf zu schmelzen.

Di-p-Cyanbenzalcyklohexanon.

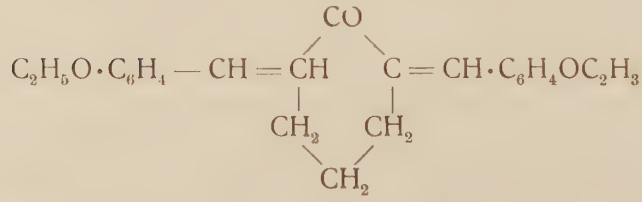


0,4 g Cyanbenzaldehyd werden in Alkohol gelöst, auf dem Wasserbade etwas erwärmt und mit einigen Tropfen Cyklohexanon[1]) versetzt. Gibt man zu der farblosen Lösung einige Tropfen Kalilauge, so färbt sich die Lösung gelb und nach einigem Stehen fällt das Kondensationsprodukt flockig aus. Umkristallisiert aus einer Mischung von Alkohol ($^3/_4$) und Pyridin ($^1/_4$). Kleine Nadeln.

Schmpt. 217—220°.

Mikr. Unters.:
Nicht kristallinisch-flüssig.

p·p·Diäthoxybenzalcyklohexanon.



1) Cyklohexanon und Methylcyklohexanone (ortho-, meta- und para-) waren von Poulenc frères, Paris bezogen).

Die entsprechende Methoxy-Verbindung ist von Bertleff[1]) hergestellt worden. Auf dieselbe Weise erhielt ich die Äthoxyverbindung. Ich kondensierte in verdünnter alkoholischer Lösung mittels Kalilauge. Die Mischung der alkoholischen Lösungen des Athoxybenzaldehyds und des Cyklohexanons ist nahezu farblos, wird aber auf Zusatz von einigen Tropfen Kalilauge intensiv gelb. Nach 24 stündigem Stehen fallen gelbe Kristalle aus; aus Alkohol umkristallisiert. Feine, gelbe Nadeln.

Schmpt. I. 144—145° II. 174°.

Analyse:

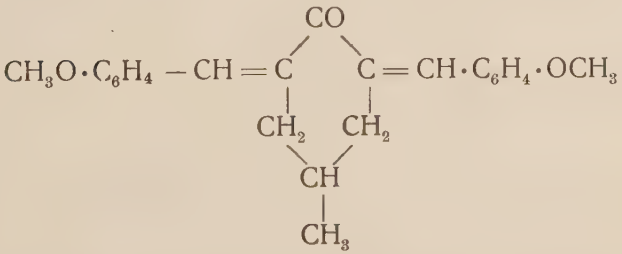
0,1824 g Subst. gaben 0,5312 g CO_2
und 0,1188 g H_2O

Für $C_{24}H_{26}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,56%	79,43%
H = 7,18%	7,25%

Mikr. Unters.:
Ist enantiotrop kristallinisch-flüssig.

Dimethoxy- 1—4 methylcyklohexanon.



Man gibt zu der alkoholischen Lösung von 1 g Methoxybenzaldehyd 0,4 g 1—4 Methylcyklohexanon, 1 ccm Kali-

1) Bertleff, Dissertation, Halle 1908, S. 20.

lauge und versetzt mit etwas Wasser bis zur entstehenden Trübung. Die Trübung wird durch ein paar Tropfen Alkohol wieder zum Verschwinden gebracht. Man lässt 1 Tag verschlossen stehen. Es fallen feine gelbe Nadeln aus; aus verd. Alkohol umkristallisiert.

Schmpt. 145—146°.

Analyse:

0,2046 g Subst. gaben 0,5914 g CO_2
und 0,1224 g OH_2

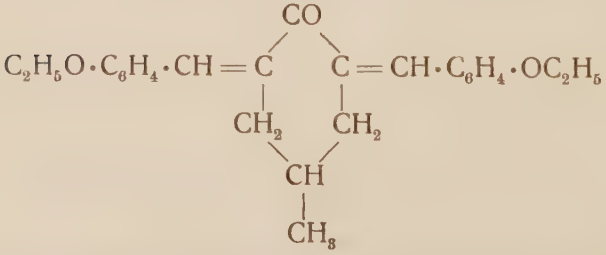
Für $C_{23}H_{24}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,2%	78,83%
H = 6,8%	6,65%

Mikr. Unters.:

In Tropfen monotrop kristallinisch-flüssig. Die krist.-fl. Phase hält sich lange im unterkühlten Zustand.

Diäthoxy 1—4 methylcyklohexanon.



Aus Äthoxybenzaldehyd und Cyclohexanon wie oben.

Schmpt. 127—128°.

Analyse:

0,1880 g Subst. gaben 0,5482 g CO_2
und 0,1274 g H_2O

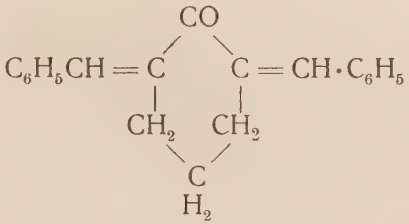
Für $C_{25}H_{28}O_3$

Berechnet:	Gefunden:
C = 79,81 %	79,54 %
H = 7,47 %	7,52 %

Mikr. Unters.:
In Tropfen monotrop kristallinisch-flüssig.

Die von Wallach[1]) dargestellten Kondensationsprodukte von Benzaldehyd mit den methylierten Cyklohexanonen stellte ich aus den von Poulenc frères, Paris, bezogenen Ketonen her und untersuchte sie auf kristallinisch-flüssige Eigenschaften.

Di-Benzalcyklohexanon.[2])

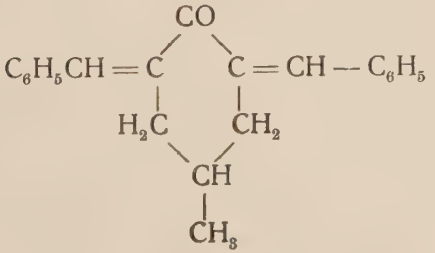


Wie oben mittels Kalilauge kondensiert, umkristallisiert aus Alkohol. Gelbe Tafeln.

Schmpt. 117°.

Mikr. Unters.:
Schmilzt amorph, ist nicht kristallinisch-flüssig.

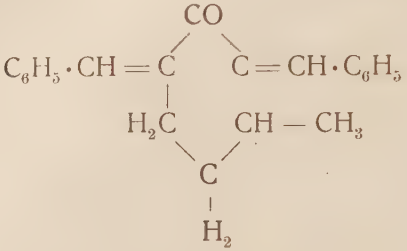
Di-Benzal- 1—4 methylcyklohexanon.



1) A. 346. S. 126—128.
2) Vorländer und Hobohm, Br. 29, 1840.

Umkristallisiert aus Alkohol, lange gelbe Nadeln.
Schmpt. 98°.

Di-Benzal- 1—3 methylcyklohexanon.



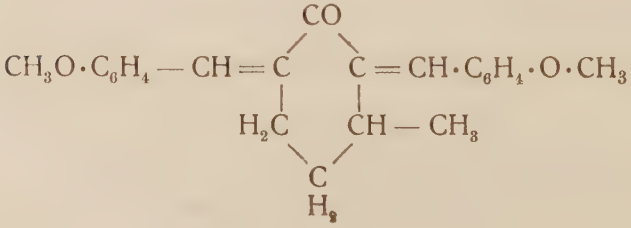
Umkristallisiert aus Alkohol.
F. 114°.

Mikr. Unters.:
Nicht kristallinisch-flüssig.

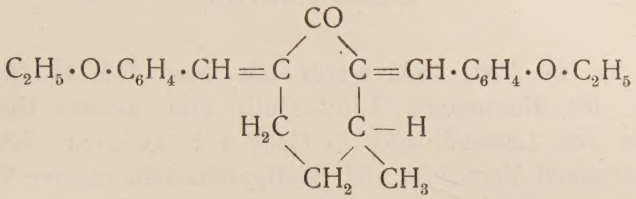
Benzaldehyd + 1—2 methylcyklohexanon.

Man darf annehmen, dass Benzaldehyd und 1—2 Methylcyklohexanon sich nicht zu einer Dibenzalverbindung vereinigen lassen, da die eine Stelle neben der CO-Gruppe nicht mehr die CH_2-Gruppe, sondern $CH—CH_3$ enthält. Trotzdem erhielt ich beim Kondensieren einen geringen Niederschlag, der aus Alkohol umkristallisiert wurde. Unter dem Mikroskop waren die Kristalle aber nicht einheitlich, sondern bestanden aus langen Nadeln und Tafeln. Vermutlich sind Kondensationsprodukte gebildet aus den im käuflichen 1—2 Methylcyklohexanon enthaltenen Cyklohexanon und 1—4 Methylcyklohexanon.

Dianisal — 1 — 3 — methylcyklohexanon



und Diäthoxybenzal — 1—3 — methylcyklohexanon



sind monotrop kristallinisch-flüssig.

Vorliegende Arbeit wurde in der Zeit vom Oktober 1907 bis Januar 1909 im Laboratorium des chemischen Instituts der Universität auf Anregung des Herrn Prof. Dr. Vorländer ausgeführt. Auch hier sei Herrn Prof. Dr. Vorländer für seine liebenswürdige Unterstützung herzlichst gedankt.

Lebenslauf.

Am 10. März 1884 wurde ich, Max Ed. Huth, als Sohn des Kaufmanns Adolf Huth und dessen Ehefrau Emma geb. Lewandowsky in Halle a. S. geboren. Ich besuchte zuerst Vorschule und Stadtgymnasium meiner Vaterstadt, vom August 1901 an das fürstliche Gymnasium zu Rudolstadt, das ich Michaelis 1902 mit dem Zeugnis der Reife verliess. Oktober 1902 bis 1903 genügte ich beim Feldartillerieregiment No. 75 in Halle der Militärpflicht. Während dieser Zeit war ich bei der Juristischen Fakultät immatrikuliert, vom Okt. 1903 an widmete ich mich dem Studium der Chemie an den Hochschulen Halle, Berlin und Charlottenburg. Am 14. Mai 1906 bestand ich das Verbandsexamen. Am 5. August 1909 das examen rigorosum.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen folgender Herren Dozenten:

in Berlin:
Frey, Nernst, von Wilamowitz-Moellendorf;

in Charlottenburg:
Liebermann, Miethe;

in Halle:
Abert, Doebner †, Dorn, Ebbinghaus †, Erdmann, Goldschmidt, Grenacher, Luedecke, Menzer, Riehl, Schwarz, Tubandt, Volhard, Vorländer, Wüst.

Ihnen allen bin ich zu grossem Dank verpflichtet.